# Niederfrequenzleitfähigkeit von Gemischen wässeriger Lösungen starker Elektrolyte

## INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

ALBERT DOBENZIG

aus Erkner bei Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Januar 1935

Tag der Promotion: 8. Februar 1935

50

Referenten: Prof.Dr. Wehnelt
Prof.Dr. v.Laue

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

## Inhalt


Seite

1. Einleitung ..... 1

2. Bemerkungen zur Apparatur ..... 2

3. Die Lösungen ..... 3

4. Gang einer Messung und allgemeine Bemerkungen zu den Kurven ..... 4

5. Messungen an 1/2 $CuSO_4$ → NaCl ..... 5

   a) bei konstanter Konzentration ..... 5

   b) bei konstantem Mischungsverhältnis ..... 5

6. Messungen an Gemischen anderer zweizweiwertiger Salze mit NaCl ..... 6

7. Messungen an Gemischen anderer Salztypen mit NaCl ..... 6

   a) Salze vom Typ 1-1 → NaCl ..... 6

   b) Salze vom Typ 2-2 → 2-2 ..... 7

   c) 1-2 wertige Salze gegen NaCl ..... 7

   d) 1-4 wertiges Salz → NaCl ..... 7

   e) 2-1 wertiges Salz → NaCl ..... 7

   f) 2-2 wertiges Salz gegen 2-1 wertiges ..... 7

   g) 2-4 wertiges Salz → NaCl ..... 8

8. Theoretische Bemerkungen ..... 8

9. Zusammenfassung ..... 11

Abb. 1 - 11 ..... 13-14

Literatur ..... 15

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550815_0164

## 1. Einleitung

In der Elektrolytforschung geht es zur Zeit darum, die moderne Elektrolyttheorie auf Mischungen von Lösungen zu übertragen. Die erste theoretische Arbeit nach dieser Richtung hin ist wohl die von Bennewitz, Wagner und Küchler 1). Die Verfasser setzten zur Lösung eines Elektrolyten eine dritte Ionensorte dergestalt, dass die Konzentration des Ions 3 ausserordentlich klein war gegen die der ersten beiden Ionensorten. Unter dieser Voraussetzung leiteten sie eine Erweiterung der Formel von Onsager 2) ab und bestätigten ihre Rechnungen qualitativ durch das Experiment. Die weiterführenden theoretischen Arbeiten sind dann die von L.Onsager und R.M.Fuoss 3) (stationäre Felder) und die von H.Falkenhagen und W.Fischer 4) (nichtstationäre Felder). Von den experimentellen Arbeiten auf dem Gebiet der Hochfrequenzmessungen sei die von M.E.Spaght 5) erwähnt. Er verwendete zu seinen Messungen Mischungen gleichleitender Lösungen, mass die Niederfrequenzleitfähigkeiten dieser Mischungen, dann deren Hochfrequenzleitfähigkeiten und berechnete darauf die Dispersion. Den Abweichungen der Niederfrequenzleitfähigkeiten der Mischungen von denen der Einzellösungen schenkte er, wie es ja auch im Sinne seiner Arbeit lag, keine Beachtung. Falkenhagen 6) sagte von den Spaght'schen Messungen, dass die Niederfrequenzleitfähigkeiten der Gemische sich in grober Annäherung additiv aus den Leitfähigkeitsanteilen der Mischungskomponenten zusammensetzten. - Da aber auf dem Gebiet der Hochfrequenzmessungen sonst wenig Material vorliegt, regt Falkenhagen 7) zu weiteren Präzisionsmessungen an.

Über die Niederfrequenzleitfähigkeit von Elektrolytgemischen existiert eine Reihe von experimentellen Arbeiten. Egnér 8) untersuchte die Leitfähigkeiten von Mischungen 1-1 wertiger Elektrolyte, 2-1 wertiger mit 1-1 wertigen und 2-2 wertiger in den Konzentrationsbereichen zwischen o,1 n und 0,002 n. Er fand keine Abweichungen von den Leitfähigkeiten, welche auf Grund der Additivität berechnet wurden, die die Fehlergrenzen überschritten. Bjerrum-Ebert 9) und Braley-Rippie 10) kamen auf Grund ihrer Messergebnisse zu dem Resultat, dass in Mischungen von wässerigen Lösungen starker Elektrolyte keine Bildung von komplexen Ionen einträte; im Gegenteil: die bis zu sehr hohen Konzentrationen vorhandene ziemlich genaue Additivität der Ionenbeweglichkeiten spräche für eine sehr einfache Konstitution der Mischungen (Bjerrum-Ebert). In einem Konzentra -

---

1) K.Bennewitz, C.Wagner, K.Küchler. Phys.Zschr. 30, 623, 1929.
2) H.Falkenhagen,Elektrolyte -S .Hirzel,Leipzig 1932 - später zit. mit F.,E. - S.192.
3) L.Onsager und R.M.Fuoss, Journ.Phys.Chem. 36, 2689, 1932.
4) H.Falkenhagen und W.Fischer, Phys.Zschr.33, S.941, 1932.
5) M.E.Spaght, Phys.Zschr. 34, S.534, 1932.
6) H.Falkenhagen, Phys.Zschr. 34, S.593, 1933.
7) H.Falkenhagen, Phys.Zschr. 34, S.786, 1933.
8) H.Egnér, Medd.Nobelinstitut 6, Nr.5. 8S.. 1925.
9) N.Bjerrum u. L.Ebert, Danske Videnskab.Selskab.Math.-fys.Medd. 6, Nr.9, 20 S.1925.
10) S.A.Braley u. C.W.Rippie, Journ.Amer.Chem.Soc.49, 1493/94,1927.

tionsbereich von 0,2 n bis 0,01 n massen Smith und Gortner 11) eine Reihe von Elektrolytgemischen durch und zwar zum Teil in Kombinationen, die auch in der nachstehenden Arbeit behandelt werden. Sie berechneten dann die Leitfähigkeiten der Gemische unter Voraussetzung der Additivität, also nach der Mischungsregel, und fanden teils positive, teils negative Abweichungen von den Messergebnissen. Eine Erklärung für diese Abweichungen konnten sie nicht geben und schlossen auf eine Reaktion zwischen gelösten Stoffen und Lösungsmitteln. Sementschenko und Serpinski 12) untersuchten die Leitfähigkeiten der Gemische KCl⟶$NaN_3$ in den Konzentrationen 0,1 n und 0,01 n und KCl⟶$MgSO_4$ bei 2,0 n, 0,1 n, 0,01 n und 0,001 n, und dann ausserdem noch Gemische aus mehr als zwei Komponenten. Sie fanden bei dem erstgenannten Gemisch die Leitfähigkeitsänderungen + 3,6 % und + 2,3 %, beim zweiten - 9,4 %, + 4,3 %, + 4,3 %, + 3,0 %. Alle bisher genannten Verfasser, mit Ausnahme von Spaght, verwandten bei ihren Messungen äquimolekulare Einzellösungen oder solche Gemische, bei denen die Molenzahl der einen Komponente ein ganzes Vielfaches der anderen war (Braley-Rippie). Im Gegensatz dazu ging Deubner 13) als erster bei seinen Niederfrequenzmessungen von Elektrolytgemischen - sie erschienen im Rahmen der angeführten grösseren Arbeit gleichsam nur als "Nebenprodukt" - von gleichleitenden Komponenten aus. Und an diese Messungen Deubners, der auch die Anregung zu der vorliegenden Arbeit gegeben hat, soll im folgenden, auch unter Erweiterung des Konzentrationsbereichs in Richtung noch grösserer Verdünnungen, angeknüpft werden.

## 2. Bemerkungen zur Apparatur

Die zu den Messungen verwendete Brücke war eine Walzenbrücke nach Kohlrausch. Der Brückendraht wurde durch seinen 4,5fachen Widerstand auf jeder Seite verlängert. Als Vergleichswiderstand diente ein Stöpselrheostat bis zu 10 000 Ω. Zum Ausgleich der elektrostatischen Kapazität des Elektrolytgefässes, die 36,7 cm betrug, wurde dem Vergleichswiderstand ein Stöpselkondensator parallel geschaltet und parallel zu letzterem ein Drehkondensator von 500 cm zur Feineinstellung. Zur Erhöhung der Abhörempfindlichkeit wurde vor das Telephon ein Zweiröhrenverstärker gelegt. Durch Erdung des Zusatzwiderstandes auf der einen Seite der Brücke und durch Parallelschaltung eines Kondensators mit dem Telephon wurde eine weitere Verschärfung des Minimums erreicht, sodass es möglich war, das Minimum bis auf einen halben Teilstrich genau einzustellen, was einer Messgenauigkeit von etwa 0,2 Promille entspricht. Das Elektrolytgefäss (Abb.1) bestand aus einer in der Mitte kugelartig erweiterten Röhre. Der Kugelteil enthielt die gut platinierten Pt.-Elektroden. Das Aufsaugen und Herausdrücken des Elektrolyten geschah mittels des oben auf dem Gefäss sitzenden Gummiballs. Diese Vorrichtung ermöglichte es, Kontrollmessungen in kürzester Zeit und

---

11) A.Kay Smith und R.A.Gortner, Journal phys.chem.37, 79-86, 1933, Nr.1.

12) Sementschenko und Serpinski, Zschr. f.phys.Chemie,Bd.167,S.197.

13) A.Deubner, Ann.d.Phys. (5) 5, 305, 1930

beliebig oft vorzunehmen. Die Lösungen wurden aus einem Dewargefäss hochgesaugt. Die Temperatur wurde mit einem Zehntelgradthermometer gemessen, und die Hunderstel wurden geschätzt. Als Stromquelle diente eine Wechselstrommaschine von 500 Hz. Die Messspannung betrug ungefähr 2 Volt. Der Einfluss des Messstromes auf die Temperatur des Elektrolyten wurde herabgedrückt durch eine möglichst kurz gehaltene Messdauer. Da es sich bei dieser Arbeit ausschliesslich um Messungen kleiner Änderungen handelte, wurde auf eine Kalibrierung des Brückendrahtes und auf Vergleichung der Widerstände mit einem Normal verzichtet.

## 3. Die Lösungen

Die Konzentration wurde bei denjenigen Elektrolyten, für welche Leitfähigkeitsdaten vorliegen (Landolt-Börnstein), nach der Leitfähigkeit hergestellt, bei den anderen durch Ausgehen von einer möglichst genau hergestellten 0,1 n = Lösung. Für die Lösungen bis zu einer Konzentration von 0,01 n wurde gewöhnliches Leitfähigkeitswasser (Kahlbaum) mit der Leitfähigkeit von ungefähr $5.10^{-6}$ benutzt. Bei geringeren Konzentrationen kam Wasser mit der Leitfähigkeit von 2 bis $3.10^{-6}$ zur Verwendung, welches durch nochmalige Destillation des Leitfähigkeitswassers gewonnen wurde.

## 4. Gang einer Messung und allgemeine Bemerkungen zu den Kurven

Wie schon eingangs erwähnt worden ist, wurde bei den nachfolgenden Messungen nach dem Vorgang von Deubner ausschliesslich von gleichleitenden Flüssigkeiten ausgegangen. In den meisten Fällen war der eine Bestandteil des Gemisches eine NaCl-Lösung, deren Leitfähigkeit der des andern genau definierten Elektrolyten angeglichen wurde. Die meisten Kurven der Arbeit zeigen die Leitfähigkeit eines Elektrolytgemisches in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis. Es sei darum kurz auf den allgemeinen Gang einer solchen Messung eingegangen.

Nach Herstellung der gleichleitenden Lösungen wurde zu 100 ccm der genau definierten Lösung des einen Elektrolyten, z.B. $CdSO_4$, 1 ccm der gleichleitenden NaCl-Lösung hinzugefügt und die Leitfähigkeit des Gemisches mehrmals gemessen. Darauf wurde wieder 1 ccm NaCl-Lösung hinzugetan, worauf wiederum die Feststellung der Leitfähigkeit erfolgte. Nunmehr wurden 3 ccm NaCl-Lösung hinzugegossen und nach beendeter Messung 5 ccm, sodass jetzt im ganzen 10 ccm NaCl-Lösung in dem Gemisch enthalten waren. Des weiteren wurden dann immer 10 ccm NaCl-Lösung beigemischt bis zum Mischungsverhältnis 100 : 100. Alle gemessenen Leitfähigkeiten wurden auf solche bei einer Temperatur von 18° reduziert. Die Temperaturkoeffizienten der Mischungen wurden durch Interpolation aus denjenigen der Ausgangslösungen gewonnen. Diese 13 Leitfähigkeitswerte und der Leitfähigkeitswert der Ausgangslösung ergaben, graphisch dargestellt, den $CdSO_4$-Ast der Kurve. Auf die gleiche Weise, nur unter Vertauschung der beiden Elektrolyte, entstand der NaCl-Ast der Kurve. Beide Kurvenäste haben also einen Punkt, nämlich den des Leitfähigkeitswertes für das Mischungsverhältnis 100 : 100, ge-

meinsam. Der Grad der Übereinstimmung der Leitfähigkeitswerte dieses auf zwei verschiedenen Wegen erreichten Punktes bot eine gute Kontrollmöglichkeit für die Sauberkeit der Messungen. Das nunmehr angegebene Messprotokoll zeigt den Gang der Messung ausführlich. (Vgl. Tabelle 1)

Durch die Verwendung gleichleitender Flüssigkeiten zu den Elektrolytgemischen wurde erreicht, dass die Leitfähigkeitsänderungen in einem verhältnismässig kleinen Intervall lagen. Man konnte daher immer in derselben Gegend des Brückendrahtes bleiben. Ausserdem wurde ein Wechseln des Vergleichswiderstandes vermieden. Hierdurch konnte also eine Fehlerquelle ausgeschaltet werden. Aber auch für die graphische Darstellung ergaben sich Vorteile durch die Verwendung gleichleitender Flüssigkeiten. Zunächst wurde durch die waagerechte Lage der Ausgangsgeraden (Verbindungslinie der Leitfähigkeitspunkte der beiden Ausgangslösungen) ein anschaulicheres Bild von den Leitfähigkeitsänderungen erzielt als bei der schräg liegenden Ausgangsgeraden, z.B. bei Sementschenko-Serpinski (Zschr. für phys. Chemie Bd. 167 S. 203). Ausserdem konnte wegen des kleineren Intervalls der Leitfähigkeitsänderungen ein genügend grosser Ordinatenmassstab zur weiteren Veranschaulichung der Vorgänge angewendet werden.

Tabelle 1

Messprotokoll: 22.1.34: 0,01 n 1/2 $CdSO_4$ ⟶ NaCl;
Vergleichswiderstand 232; Wasser: $4{,}76 \cdot 10^{-6}$.

| $CdSO_4$-Ast: | | | | | NaCl-Ast: | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Mengen d. Elektrolytflüssigkeiten $CdSO_4$ | NaCl | Brückenstellung | Temperatur | Reduzierte Leitf. $\varkappa_{18} \cdot 10^{-4}$ | Mengen d. Elektrolytflüssigkeiten $CdSO_4$ | NaCl | Brückenstellung | Temperatur | Reduzierte Leitf. $\varkappa_{18} \cdot 10^{-4}$ |
| 100 | 0 | 502,9 | $20{,}41_3$ | $7{,}048_7$ | 0 | 100 | 503,2 | $20{,}50_0$ | $7{,}044_9$ |
| 100 | 1 | 504,9 | $19{,}99_0$ | $7{,}060_4$ | 1 | 100 | 503,6 | $20{,}36_7$ | $7{,}051_2$ |
| 100 | 2 | 505,1 | $19{,}91_7$ | $7{,}066_2$ | 2 | 100 | 503,6 | $20{,}31_7$ | $7{,}058_0$ |
| 100 | 5 | 504,3 | $19{,}99_3$ | $7{,}077_8$ | 5 | 100 | 503,3 | $20{,}24_7$ | $7{,}075_1$ |
| 100 | 10 | 503,4 | $20{,}08_7$ | $7{,}085_4$ | 10 | 100 | 502,9 | $20{,}18_0$ | $7{,}097_9$ |
| 100 | 20 | 502,6 | $20{,}10_3$ | $7{,}107_6$ | 20 | 100 | 502,2 | $20{,}09_0$ | $7{,}130_6$ |
| 100 | 30 | 501,2 | $20{,}27_0$ | $7{,}123_7$ | 30 | 100 | 501,9 | $20{,}01_3$ | $7{,}150_9$ |
| 100 | 40 | 500,1 | $20{,}40_0$ | $7{,}135_2$ | 40 | 100 | 501,8 | $19{,}96_3$ | $7{,}161_0$ |
| 100 | 50 | 499,6 | $20{,}43_3$ | $7{,}144_4$ | 50 | 100 | 501,9 | $19{,}90_3$ | $7{,}167_2$ |
| 100 | 60 | 499,1 | $20{,}49_7$ | $7{,}148_6$ | 60 | 100 | 502,0 | $19{,}87_3$ | $7{,}168_6$ |
| 100 | 70 | 498,8 | $20{,}50_3$ | $7{,}157_2$ | 70 | 100 | 502,2 | $19{,}82_0$ | $7{,}171_2$ |
| 100 | 80 | 498,6 | $20{,}51_7$ | $7{,}161_7$ | 80 | 100 | 502,4 | $19{,}78_7$ | $7{,}170_2$ |
| 100 | 90 | 498,5 | $20{,}51_3$ | $7{,}165_2$ | 90 | 100 | 502,7 | $19{,}72_7$ | $7{,}171_0$ |
| 100 | 100 | 498,4 | $20{,}51_7$ | $7{,}167_9$ | 100 | 100 | 503,0 | $19{,}68^7$ | $7{,}169_9$ |

Die tausendstel Grad sind enstanden durch Mittelung der Temperaturen von einer Anzahl Kontrollmessungen.

## 5. Messungen an 1/2 $CuSO_4$ → NaCl

### a) bei konstanter Konzentration

Die Untersuchung der Leitfähigkeit eines Gemisches von 0,01 n 1/2 $CuSO_4$ → NaCl in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis ergab die Kurve von A.Deubner 14) mit ihrer wesentlichen Eigenschaft: Jeder Punkt des NaCl-Astes liegt höher als der homologe des $CuSO_4$-Astes, wodurch die Asymmetrie der Kurve zustandekommt. Nur eine geringe Abweichung in der Lage des Kurvenmaximums zeigte sich beim Vergleich beider Kurven. Für die 1 : 1=Mischung wurde eine Erhöhung um 5,26 % ($CuSO_4$-Ast) und 5,28 % (NaCl-Ast) festgestellt.

Nunmehr ergab sich die Frage: Ist die Lage des Kurvenmaximums durch die verschiedene Äquivalentkonzentration der beiden Ausgangslösungen bedingt oder durch die Verschiedenwertigkeit der Ionen beider Partner? Es wurde die Leitfähigkeit des Gemisches von 0,001 n 1/2 $CuSO_4$ NaCl wiederum in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis untersucht (Wasser: $1{,}45.10^{-6}$). 0,001 n ist eine Konzentration, bei der die Äquivalentleitfähigkeiten beider Salzlösungen viel näher beieinander liegen als bei 0,01 n. Die graphische Darstellung der Messreihen ergab die Abb.3a. Ein Vergleich der beiden Kurven zeigt die Unabhängigkeit der Lage des Maximums von der Konzentration. Eine weitere Bestätigung für die Abhängigkeit der Lage des Kurvenmaximums nur von der Ionenwertigkeit des einen Mischungsbestandteils zeigt auch noch die Abb. 11.

### b) bei konstantem Mischungsverhältnis

Sodann wurde die Leitfähigkeit des genannten Elektrolytgemisches in Abhängigkeit von der Konzentration untersucht. Als konstantes Mischungsverhältnis wurde der Einfachheit wegen das von 1 : 1 gewählt. Ausgegangen wurde von einer 0,1 n - Lösung 1/2 $CuSO_4$ und fortgeschritten bis zu einer Konzentration von 0,0001 n. Dargestellt sind die Messergebnisse in den Abb. 4 und 5. Beide gehören zusammen und sind nur wegen des Abszissenmassstabes getrennt worden. Man sieht bis etwa zur Konzentration 0,02 n ein fast lineares Abnehmen der Leitfähigkeitserhöhungen mit der Konzentration, und von da ab erfolgt dann die Abnahme beschleunigt. Bemerkenswert ist, dass das Elektrolytgemisch bei der Konzentration von 0,0001 n noch eine Leitfähigkeitserhöhung von 0,6 % aufweist. Die nächste Abb. 6 zeigt die Leitfähigkeitserhöhungen in Abhängigkeit von der Wurzel aus der Konzentration, und es ergibt sich, dass der Erhöhungseffekt dieses Elektrolytgemisches ein Wurzelgesetz bei Konzentrationen von 0,01 n abwärts erfüllt.

## 6. Messungen an Gemischen anderer zweizweiwertiger Salze mit NaCl

Leider gibt es ausser der Schwefelsäure wohl kaum eine andere zweibasische starke Säure, deren Salze man zu diesen Messungen hätte heranziehen können. Daher beschränkt sich die Auswahl der zweizweiwertigen Salze auf die Sulfate. Es wurden Lösungen hergestellt, de-

14) l.c.

ren Konzentrationen ungefähr bei 0,01 n lagen. Die Abweichungen von der genauen Konzentration betrugen beim $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $CaSO_4$, $CdSO_4$ weniger als 1 %. Für $MnSO_4$, $NiSO_4$, $CoSO_4$ können die Abweichungen nicht angegeben werden, da keine genauen Leitfähigkeitsdaten zur Verfügung standen; aber die Abweichungen der Leitfähigkeitswerte verschiedener Lösungen desselben Salzes voneinander lagen auch in der angegebenen Grössenordnung. Die Lösungen dieser zweizweiwertigen Salze wurden mit gleichleitender NaCl-Lösung im Verhältnis von 1 : 1 gemischt und die Leitfähigkeiten der Gemische festgestellt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Nicht messbar war wegen der chemischen Veränderlichkeit das Gemisch 0,01 n 1/2 $FeSO_4$ → NaCl. Die Tabelle zeigt, dass die Mischungen dieser Sulfate mit NaCl-Lösung durchweg das gleiche Verhalten zeigen wie $CuSO_4$ mit Ausnahme von CdSO4, bei dem die prozentuale Leitfähigkeitserhöhung nur etwa die Hälfte der andern ist.

Tabelle 2
Leitfähigkeitserhöhungen von Gemischen zweizweiwertiger Salzlösungen mit gleichleitenden Lösungen von NaCl

| Sulfat | Proz. Lf. - Erh. | Sulfat | Proz. Lf. - Erh. |
|---|---|---|---|
| 0,01n 1/2 $CuSO_4$ | 5,26<br>5,28 | 0,01n 1/2 $CoSO_4$ | 4,42<br>4,29 |
| 0,01n 1/2 $ZnSO_4$ | 4,68<br>4,73 | 0,01n 1/2 $NiSO_4$ | 4,22<br>4,41<br>4,27 |
| 0,01n 1/2 $MnSO_4$ | 4,48<br>4,49 | 0,01n 1/2 $CaSO_4$ | 4,07<br>4,18 |
| 0,01n 1/2 $MgSO_4$ | 3,98<br>3,93 | 0,01n 1/2 $CdSO_4$ | 1,77<br>1,75 |

Die Streuung der Werte beim $NiSO_4$ und $CoSO_4$ lässt sich einerseits durch die Neigung dieser Salze zu Komplexbildungen, andererseits vielleicht durch den Einfluss des verwendeten Wassers erklären. Beim $CaSO_4$ mag der letztgenannte Grund die Streuung bewirkt haben. Wegen des von dem der anderen Salze abweichenden Verhaltens des $CdSO_4$ wurde von ihm eine ganze Messreihe aufgenommen, deren graphische Darstellung die Abb. 2 zeigt. Es ergab sich eine ähnliche Kurve wie beim Kupfersulfat. Worauf nun dies abweichende Verhalten des $CdSO_4$ zurückzuführen ist, ob etwa auf komplexe Ionen (Falkenhagen, S.320), muss hier unentschieden bleiben. Erwähnt sei in diesem Zusammenhange hier nur noch die gebrochene Zahl der Kristallwassermoleküle des $CdSO_4$, nämlich 8/3 im Gegensatz zu den ganzen Zahlen der Kristallwassermolekeln bei den anderen Sulfaten.

## 7. Messungen an Gemischen anderer Salztypen mit NaCl

### a) Salze vom Typ 1-1 → NaCl

Gemessen wurden die Gemische

0,01 n KCl → NaCl und 0,01 n $KNO_3$ → NaCl.

Eine Leitfähigkeitserhöhung der Mischung 1:1 gegenüber den Aus-

gangslösungen wurde nicht festgestellt in Übereinstimmung mit den Messungen von Egnér 15). Deshalb wurde von der Aufnahme einer ganzen Messreihe abgesehen.

b) Salze vom Typ 2-2 → 2-2

Das Gemisch 1/2 $CuSO_4$ → 1/2 $MgSO_4$ zeigte ebenfalls keine Leitfähigkeitserhöhung.

c) 1-2 wertige Salze gegen NaCl

Als Vertreter dieser Gruppe wurde $Na_2SO_4$ gewählt. Bei der Konzentration 0,01 n und dem Mischungsverhältnis 1 :1 zeigte sich eine ganz geringe Leitfähigkeitserhöhung. Darum wurde eine ganze Messreihe aufgenommen (s.Abb. 7, S.14). Es zeigte sich bei allen Mischungsverhältnissen die Leitfähigkeitserhöhung,die im Punkte (1:1) des $Na_2SO_4$-Astes 0,09 %, im Punkte )1:1) des NaCl-Astes 0,15 % betrug.

d) 1-4 wertiges Salz → NaCl

Gemessen wurden hier ein Gemisch mit der einen Komponente 0,01 n 1/4 $K_4FeCy_6$. Wie die Abb.8 zeigt, tritt eine durch die ganze Messreihe gehende Leitfähigkeitserniedrigung ein.

e) 2-1 wertiges Salz → NaCl

Es tauchte die Vermutung auf,dass 2-1 wertige Salze sich anders verhielten als 1-2 wertige, und in der Tat ergab sich hier im Gegensatz zu den Messungen unter c) eine Leitfähigkeitserniedrigung, die aber geringer war als bei 1/4 $K_4FeCy_6$, wie ein Vergleich der Abb. 7, 8 und 9 ergibt.

f) 2-2 wertiges Salz gegen 2-1 wertiges

Bei dem Gemisch 0,01 n 1/2 $CuSO_4$ → 1/2 $Ca(NO_3)_2$ ergibt sich wieder eine durchgehende, wenn auch geringe Leitfähigkeitserhöhung (Abb.10). Eine den Messreihen unter c) bis f) gemeinsame Erscheinung ist das Höherliegen des NaCl-Astes, bezw. des $Ca(NO_3)_2$-Astes. Bei der Betrachtung der Abb. 8 und 9 könnte es scheinen, als ob in der Umgebung des Punktes (1:1) noch eine gewisse Feinstruktur der Kurve vorhanden sei. Um zu sehen, ob dieser Verlauf reell war oder ob es an der Mischtechnik lag, wurde bei der Messreihe unter e) der $Ca(NO_3)_2$-Ast über den Punkt (100:100) fortgesetzt, es folgte also jetzt der Punkt

$$Ca(NO_3)_2 : NaCl = 100 : 110 \text{ , dann}$$
$$100 : 120 \quad \text{u.s.f.}$$

Ein gleiches Verfahren wurde bei dem NaCl-Ast angewandt. Dabei ergab sich ein fast linearer Übergang von einem Ast zum andern, also keine Feinstruktur.

---

15) l.c.

g) 2-4 wertiges Salz → NaCl

Ein völlig anderes Verhalten zeigte das Gemisch 1/4 $Ba_2FeCy_6$ → NaCl. Bei der sehr grossen Verschiedenwertigkeit der beiden Komponenten ergab sich eine ausgeprägte Kurve von noch grösserer Asymmetrie (Vgl. Abb. 11, S.14). Zu beachten ist hier das überaus starke Ansteigen des NaCl-Astes gerade am Anfang, entfällt doch auf den ersten Punkt dieses Kurventeils bereits die Hälfte des Betrages vom Erhöhungsmaximum,,das ungefähr 4,8 % beträgt.

## 8. Theoretische Bemerkungen

Die vorstehenden Messergebnisse zeigen, dass die Verhältnisse bei der Leitfähigkeit von Elektrolytgemischen bei Niederfrequenz recht verschieden sind.Eine Handhabe zu einer wenigstens qualitativen Deutung der Vorgänge bietet die Arbeit von Bennewitz, Wagner und Küchler 16). Die von den genannten Forschern gemachte Voraussetzung - siehe Einleitung - erweitern wir dahingehend, dass auch die Konzentration der vierten zugesetzten Ionensorte gering sei im Vergleich zu derjenigen der ersten und zweiten Sorte, und dass sich die Ionen 3 und 4 nicht gegenseitig beeinflussen mögen. Die Voraussetzung von Bennewitz und Mitarbeitern kann solange als erfüllt betrachtet werden, als die Mischkurve noch ungefähr linear ansteigt, solange also, als die Punkte der Leitfähigkeitswerte in der Nähe der Tangenten liegen, die man in den Anfangspunkten an die Mischkurve legen kann. Unter diesen Bedingungen werden die Ionenbeweglichkeiten bei einigen der durchgemessenen Elektrolytgemische berechnet und die praktischen Ergebnisse an Hand der theoretischen gedeutet. Als ausführliches Beispiel sei gewählt das Gemisch

0,01 n 1/2 $CuSO_4$ → NaCl (Kurve von A.Deubner, Abb. 3)

Mit Hilfe der Formel von Onsager 17) wird zunächst die Konzentration der theoretisch gleichleitenden NaCl-Lösung berechnet. Sie ist 0,0084 n. Sodann ergeben die Formeln von Bennewitz und Mitarbeitern 18) die Beweglichkeiten der einzelnen Ionensorten in beiden Ausgangslösungen. Die Resultate dieser Rechnungen seien der Übersichtlichkeit wegen gleich in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3: Ionenbeweglichkeit von

| | $Cu^{\cdot\cdot}$ | $SO_4''$ | $Na^{\cdot}$ | $Cl'$ |
|---|---|---|---|---|
| in 0,01 n 1/2 $CuSO_4$ | 33,04 | 52,69 | 37,84 | 59,04 |
| | Zusatzlösung | | $CuSO_4$-Ast Anfang | |
| in 0,0084 n NaCl | 39,07 | 59,96 | 40,30 | 61,74 |
| | NaCl-Ast Anfang | | Zusatzlösung | |

16) l.c.

17) F., E.S.192

18) F., E.S.236, 237

Wir versuchen nun, hieraus in ganz grober Annäherung des Verhalten der Mischkurve bei kleinen Zusätzen zu berechnen: und zwar ganz willkürlich zwecks einfacher Rechnung beim Mischverhältnis je 10 : 100. Die experimentelle Kurve zeigt hier noch lineares Ansteigen auf beiden Seiten, sodass also ein kleinerer angenommener Zusatz, etwa 1 : 100, dieselben Tangenten geben würde. Das Gleiche gilt von der berechneten Kurve.

I. $CuSO_4$-Ast:

1. Verhalten von $Cu^{\cdot\cdot}$ und $SO_4^{"}$:

Die $CuSO_4$-Lösung und die NaCl-Lösung mögen im Verhältnis von 100 : 10 gemischt werden. Durch den Zusatz von 10 Teilen NaCl-Lösung geht die Konzentration von $CuSO_4$ von 0,01 n auf 0,01 n . $\frac{10}{11}$ = 0,009091 n zurück. Die theoretische Äquivalentleitfähigkeit von 0,01 n 1/2 $CuSO_4$ beträgt nach Tabelle 3 33,04 + 52,69 = 85,73. Dieselbe Grösse für die Konzentration 0,009091 n beträgt 87,07. Ganz genau stimmt es freilich nicht; denn der Zusatz ist ja nicht Wasser, sondern NaCl-Lösung. Jedoch ist dieser Unterschied hier zu vernachlässigen. Es ergibt sich also eine Zunahme des Stromanteils der Ionen $Cu^{\cdot\cdot}$ und $SO_4^{"}$ durch die Verdünnung mit NaCl von 87,07 - 85,73 = 1,34, das sind 1,56 %.

2. Verhalten von $Na^{\cdot}$ und $Cl'$:

Die theoretische Äquivalentleitfähigkeit von 0,0084 n NaCl beträgt nach der Tabelle 3 102,04. Werden die Ionen $Na^{\cdot}$ und $Cl'$ einer Lösung von 0,01 n 1/2 $CuSO_4$ zugesetzt, so ergibt sich für diese Ionen eine Gesamtbeweglichkeit von 37,84 + 59,04 = 96,88 (Tabelle 3). Die Abnahme der Beweglichkeiten der beiden einwertigen Ionen in der Lösung zweiwertiger beträgt also 102,04 - 96,88 = 5,16 oder rund 5 %. Der Zusatz von 10 Teilen NaCl-Lösung bewirkt also eine Herabminderung der Leitfähigkeit des Gemisches infolge der verringerten Beweglichkeit der Zusatzionen um 0,5 %.

Unter Berücksichtigung der Überlegungen unter 1) und 2) ergibt sich dann insgesamt eine theoretische Leitfähigkeitserhöhung des Gemisches von (1,56-0,5) % = rund 1 %. Diesem Werte steht, wie aus Abb. 3 zu entnehmen ist, der praktische Wert von rund 1,6 % gegenüber.

II. NaCl-Ast:

3. Verhalten von $Cu^{\cdot\cdot}$ und $SO_4^{"}$:

Die Tabelle 3 zeigt, dass die zweiwertigen Ionen in der Lösung der einwertigen eine Beweglichkeitszunahme erfahren. Vor der Mischung beträgt die Gesamtbeweglichkeit der Zusatzionen 85,73; nach der Mischung ergibt sich eine solche von 99,03. Die Zunahme um 13,3 Einheiten entspricht einem Prozentsatz von 15,5. Bei 10 Teilen Zusatzlösung würde man also eine um 1,55 % erhöhte Leitfähigkeit des Gemisches erhalten.

4. Verhalten von $Na^{\cdot}$ und $Cl'$:

Zu 100 Teilen der NaCl-Lösung werden 10 Teile 1/2 $CuSO_4$-Lösung gegeben. Würde man an ihrer Stelle NaCl-Lösung hinzufügen, so würde sich offenbar der Stromanteil der bereits vorhandenen Na-und Cl-Ionen nicht ändern. Da wir $CuSO_4$ zusetzen, wird der Stromanteil

der Na- und Cl-Ionen ein wenig herabgesetzt werden. Zur Berechnung dieser Wirkung fehlen die theoretischen Formeln. Man kann nur abschätzen, dass sie viel kleiner als die entsprechende Wirkung (0,5%) auf dem $CuSO_4$-Ast sein wird. Wie vernachlässigen sie daher hier.

Die Erhöhung der theoretischen Leitfähigkeit des Gemisches beträgt dann also 1,55 %. Diesem theoretischen Werte steht der praktische von 2,44 % gegenüber. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist also nur qualitativ. Das liegt wohl daran, dass die elektrostatischen ionenhemmenden Wirkungen für die zweizweiwertigen Salze von der Theorie viel zu klein berechnet werden. Bei $CuSO_4$ gilt für die Grösse $\alpha^*$ der Onsager-Formel:

$$\alpha^*_{th} = 144; \qquad \alpha^*_{exp.} = 252.$$

Diese Diskrepanz kehrt auch in den vorstehenden Messungen wieder. Die gefundenen Erhöhungen unterscheiden sich von den theoretischen etwa um denselben Faktor (1,6) wie das $\alpha^*_{exp}$ von $\alpha^*_{th}$ (1,75). Trotzdem aber - und das ist das Wesentliche - zeigt die Theorie, wie die Leitfähigkeitserhöhungen zustandekommen und wie sich die Asymmetrie der Kurve (Abb.3) ergibt. Letzteres sei noch einmal herausgestellt: Der Anteil an der Leitfähigkeitserhöhung, den die zweiwertigen Ionen beisteuern, ist nahezu der gleiche auf beiden Ästen. Die Asymmetrie ergibt sich nun dadurch, dass die einwertigen Ionen für den $CuSO_4$-Ast einen negativen, für den NaCl-Ast aber keinen Beitrag zur Leitfähigkeitserhöhung liefern.

Analoge Überlegungen führten bei dem Gemisch 0,01 n 1/2 $Na_2SO_4$ ⟶ 0,0095 n NaCl bei 10 Teilen Zusatzlösung zu folgendem Resultat:

| | | $Na_2SO_4$ - Ast | NaCl-Ast |
|---|---|---|---|
| Leitfähigkeits- | th. | + 0,5 % | + 0,31 % |
| änderung | exp. | + 0,1 % | + 0,13 % |

Auch hier ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment nur qualitativ. Beide geben, wie die Rechnung und Abb. 7 zeigen, Leitfähigkeitserhöhungen. Jedoch liegen hier die theoretischen Werte höher als die praktischen. Bemerkenswert ist aber, wie ein weiterer Vergleich mit dem ersten Beispiel zeigt, dass die Theorie für das zweite Gemisch eine viel geringere Leitfähigkeitserhöhung voraussagt als für das erste; und diese Aussage wird durch das Experiment bestätigt.

Zum Schluss sei noch die Anwendung der Berechnungen auf das Gemisch

0,01 n 1/4 $K_4FeCy_6$ 0,0110 n NaCl

mitgeteilt bei 10 Teilen Zusatzlösung:

| | | $K_4FeCy_6$- Ast | NaCl-Ast |
|---|---|---|---|
| Leitfähigkeits- | th. | + 0,96 % | + 0,45 % |
| änderung | exp. | - 0,15 % | - 0,02 % |

Hier versagt also die Theorie.

## 9. Zusammenfassung

Mittels einer durch Zusatzwiderstände auf beiden Seiten verlängerten Walzenbrücke, bei der zur Erhöhung der Abhörempfindlichkeit vor das Telephon noch ein Verstärker gelegt war, wurde die Niederfrequenzleitfähigkeit einer Reihe von Elektrolytgemischen durchgemessen. Die Messgenauigkeit der Apparatur betrug etwa 0,2 ‰.

1. Es wurde die von A.Deubner angegebene Kurve reproduziert. Eine weitere Kurve des Gemisches 0,001 n 1/2 $CuSO_4 \longrightarrow NaCl$ zeigte die Konzentrationsunabhängigkeit der Lage des Kurvenmaximums.

2. Die Messungen des Gemisches 1/2 $CuSO_4 \longrightarrow NaCl$ bei konstantem Mischungsverhältnis weisen mit abnehmenden Konzentrationen abnehmende prozentuale Leitfähigkeitserhöhungen auf. Bei einer Konzentration von 0,0001 n ergibt sich noch eine Leitfähigkeitserhöhung von 0,6 %.

3. Die Darstellung der Leitfähigkeitserhöhungen in Abhängigkeit von der Wurzel aus der Konzentration zeigt, dass die Leitfähigkeitserhöhungen des Gemisches 1/2 $CuSO_4 \longrightarrow NaCl$ bei Konzentrationen von etwa 0,01 n abwärts ein Wurzelgesetz erfüllen.

4. Die Messungen an Gemischen anderer 2-2 wertiger Salze mit NaCl zeigen ein durchaus gleichartiges Verhalten dieser Gemische. Es entspricht dem von 1/2 $CuSO_4 \longrightarrow NaCl$. Eine Ausnahme macht 1/2 $CdSO_4 \longrightarrow NaCl$. Bei diesem ist die prozentuale Leitfähigkeitserhöhung etwa die Hälfte wie bei den andern.

5. Gemische eineinwertiger Elektrolyte mit eineinwertigen und zweizweiwertiger mit zweizweiwertigen ergeben keine Leitfähigkeitsveränderungen.

6. Die sehr verschiedenartigen Ergebnisse an Mischungen anderer Wertigkeitszusammenstellungen werden angegeben.

7. Es wird eine qualitative Deutung der Vorgänge mit Hilfe der von Bennewitz und Mitarbeitern abgeleiteten Formeln gegeben.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Herrn Dr.A.Deubner für das grosse Interesse an meiner Arbeit, sowie für seine fördernden Ratschläge herzlich zu danken. Auch den Direktoren des 1. Physikalischen Instituts der hiesigen Universität, Herrn Geheimrat Nernst und Herrn Professor Wehnelt, gilt mein Dank für die Überlassung der Institutmittel.

Abb.1

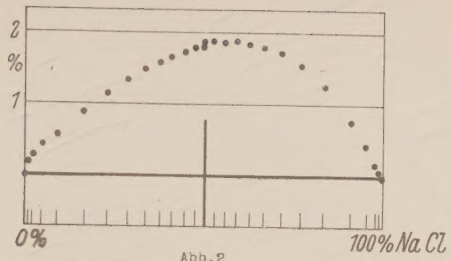


Abb.2
Leitfähigkeitserhöhungen in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis
0,01 n $\frac{1}{2}$ $CdSO_4$ ⟶ NaCl
Ausgangslösung: $\varkappa_{18} = 7{,}048_7 \cdot 10^{-4}$

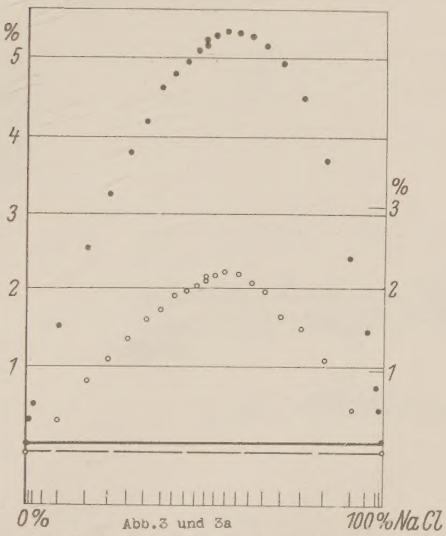


Abb.3 und 3a
Leitfähigkeitserhöhungen in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis:

0,01 n $\frac{1}{2}$ $CuSO_4$ ⟶ NaCl
Ausgangslösung: $\varkappa_{18} = 7{,}158 \cdot 10^{-4}$

0,001 n $\frac{1}{2}$ $CuSO_4$ ⟶ NaCl
Ausgangslösung: $\varkappa_{18} = 98{,}55 \cdot 10^{-6}$

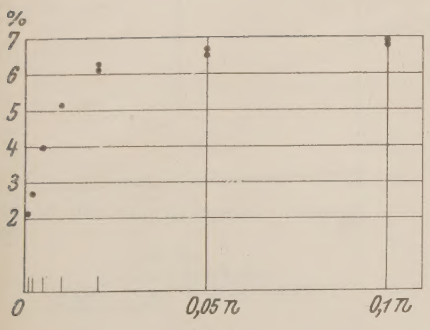


Abb.4
Prozentuale Leitfähigkeitserhöhungen von 1:1=Mischungen
$\frac{1}{2}$ $CuSO_4$ ⟶ NaCl in Abhängigkeit von der Konzentration

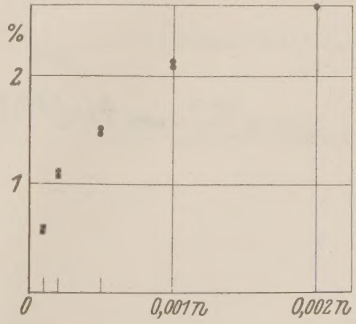


Abb.5
Prozentuale Leitfähigkeitserhöhungen von 1:1=Mischungen
$\frac{1}{2}$ $CuSO_4$ ⟶ NaCl in Abhängigkeit von der Konzentration

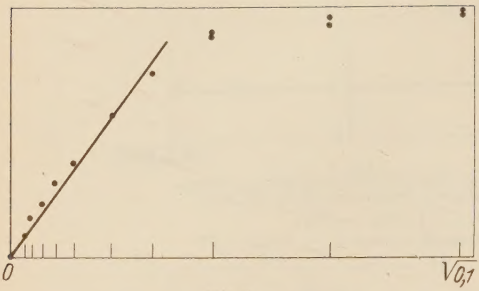


Abb.6
Prozentuale Leitfähigkeitserhöhungen von 1:1-Mischungen
$\frac{1}{2}CuSO_4 \rightarrow NaCl$ in Abhängigkeit
von der Wurzel aus der Konzentration

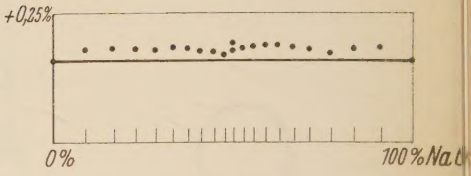


Abb.7
$0,01\ n\frac{1}{2}\ Na_2SO_4 \rightarrow NaCl$
Ausgangslösung: $\varkappa_{18} = 9,677.10^{-4}$

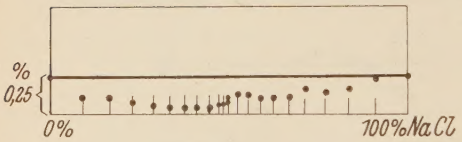


Abb.8
$0,01\ n\frac{1}{4}\ K_4FeCy_6 \rightarrow NaCl$
Ausgangslösung: $\varkappa_{18} = 13,535.10^{-4}$

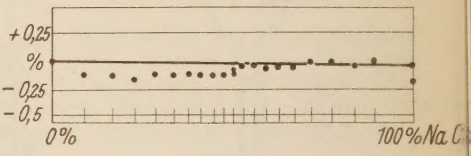


Abb.9
$0,01\ n\frac{1}{2}\ Ca(NO_3)_2 \rightarrow NaCl$
Ausgangslösung: $\varkappa_{18} = 9,955.10^{-4}$

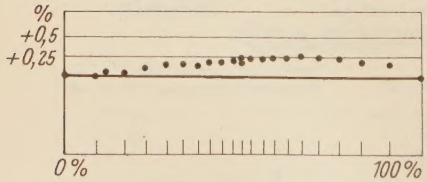


Abb.10
$0,01\ n\frac{1}{2}\ CuSO_4 \rightarrow$ ~~NaCl~~ $\frac{1}{2}Ca(NO_3)_2$
Ausgangslösung: $\varkappa_{18} = 7,174.10^{-4}$

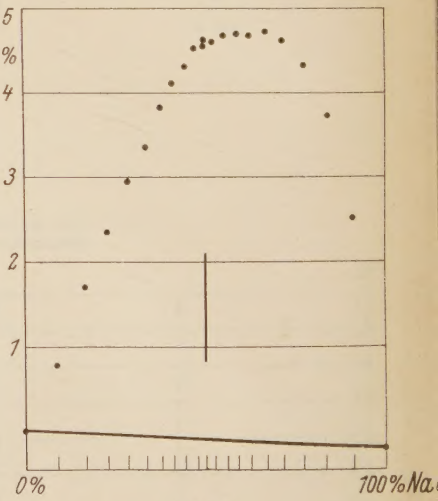


Abb.11
$\frac{1}{4}\ Ba_2\ FeCy_6 \rightarrow NaCl$
Ausgangslösung: $\varkappa_{18} = 7,829.10^{-4}$
(Durchschnitt)

## Literatur


Bennewitz,K; Wagner,C.; Küchler,K., Phys.Zschr. 30,623,1929

Bjerrum,N. u. Ebert,L.: Danske Videnskab Selskab.Math-fys.Medd. 6, Nr.9, S.20, 1925

Braley, S.A. u. Rippie,C.W.: Journ.Amer.Chem.Soc.49,1493/94, 1927

Deubner,A., Ann.d.Phys.(5) 5, 305, 1930

Egnér,H., Medd. Nobelinstitut 6, Nr.5, S.8, 1925

Falkenhagen, H., Elektrolyte. - S.Hirzel,Leipzig 1932,(zit.:F.,E.)

Falkenhagen, H. Phys.Zschr. 34, S.593 u. 786, 1933

Falkenhagen, H. u. Fischer, W., Phys.Zschr.33, S.941,1932

Kay Smith,A. u. Gortner, R.A., Journ.phys.Chem.37, 79-86, 1933 Nr.1

Onsager,L. und Fuoss,R.M., Journ.Phys.Chem.36, 2689, 1932

Sementschenko u. Serpinski, Zschr.f.phys.Chemie Bd.167,S.197

Spaght,M.E., Phys.Zschr.33,534, 1932

## Lebenslauf

Am 20. Juli 1889 wurde ich als der älteste Sohn des Schuhmachermeisters Hermann D o b e n z i g, in Berlin geboren. In demselben Jahr verzog mein Vater wieder in seine Heimat Rügenwalde in Pommern zurück, um dort das grossväterliche Geschäft zu übernehmen. Nach meiner Ausbildung zum Volksschullehrer (Präparandenanstalt Rummelsburg i/Pomm. Seminar Bütow i/Pomm.) trat ich am 1.10.1909 in den öffentlichen Volksschuldienst und bestand im Mai 1912 die Anstellungsprüfung. Meiner Militärpflicht genügte ich beim Danziger Infanterie-Regiment Nr. 128 in Danzig-Neufahrwasser in der Zeit vom 1.10.1912 bis 30.9.1913, wurde als Unteroffizier der Reserve entlassen und im Volksschuldienst endgültig angestellt.Bei Kriegsausbruch wurde ich zum Kulmer Infanterie-Regiment Nr.141 eingezogen und in der Schlacht bei Gumbinnen am 20.8.1914 durch zwei Armschüsse, einen Lungen- und einen Hüftschuss schwer verwundet. Ich fiel in russische Hände, und nach mehr als dreieinhalbjähriger Kriegsgefangenschaft in Sibirien )Nikolsk=Ussuriski bei Wladiwostok) konnte ich im April 1918, als Halbinvalide ausgetauscht, in die Heimat zurückkehren. Bis zum September 1918 tat ich Garnisondienst in Graudenz (I.R.129), wurde dann später für den Schuldienst reklamiert und liess mich zu Anfang des Jahres 1919 nach Nauen versetzen. Nachdem ich im Oktober 1920 die Mittelschullehrerprüfung (Mathematik, Physik, Chemie) bestanden hatte, war ich vom 1.7.1921 bis 31.3.1929 als Mittelschullehrer in Wittenberge Bez.Potsdam tätig. Während dieser Zeit erwarb ich noch die Lehrbefähigungen in Erdkunde(1925) und Latein (1928). Mit dem 1.4.1929 wurde ich als Mittelschullehrer an die Theodor-Fontane-Schule in Erkner versetzt. Seit April 1922 bin ich verheiratet und habe 2 Kinder im Alter von 11 und 9 Jahren.

Im Wintersemester 1929/30 war ich Gasthörer an der Universität Berlin, und seit April 1930 bin ich voll immatrikuliert. Meine Hauptfächer sind Physik und Mathematik. In Physik hörte ich die Vorlesungen der Herren Professoren Nernst, P.Pringsheim, v.Laue, Schrödinger, Wehnelt und Hettner, und in Mathematik waren meine Lehrer die Herren Professoren Erh.Schmidt, Bieberbach, Schur, Feigl und Hammerstein. Nach Erledigung der vorgeschriebenen physikalischen Praktika erhielt ich im Jahre 1932 vorstehendes Thema als Doktorarbeit, die ich unter Leitung von Herrn Dr.A.Deubner im vorigen Jahre beendigen konnte.

Herstellung: VDI-Verlag G.m.b.H., Berlin NW 7